



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : <b>B01J 31/18, C07C 253/10, C07F 9/48</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/64155</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. Dezember 1999 (16.12.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03888</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1999 (04.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 25 212.9      5. Juni 1998 (05.06.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburgerhof (DE). KEITEL, Dagmar, Pascale [DE/DE]; Neuhofener Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SIGGEL, Lorenz [US/DE]; Max-Reger-Strasse 30, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, BR, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, RU, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03888</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1999 (04.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 25 212.9      5. Juni 1998 (05.06.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburgerhof (DE). KEITEL, Dagmar, Pascale [DE/DE]; Neuhofener Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SIGGEL, Lorenz [US/DE]; Max-Reger-Strasse 30, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, BR, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, RU, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03888</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. Juni 1999 (04.06.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 25 212.9      5. Juni 1998 (05.06.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, Jakob [DE/DE]; Blumenstrasse 19, D-85414 Kirchdorf (DE). SIEGEL, Wolfgang [DE/DE]; Goethestrasse 34b, D-67117 Limburgerhof (DE). KEITEL, Dagmar, Pascale [DE/DE]; Neuhofener Strasse 1, D-67117 Limburgerhof (DE). SIGGEL, Lorenz [US/DE]; Max-Reger-Strasse 30, D-69121 Heidelberg (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, BR, CA, CN, CZ, ID, IN, JP, KR, MX, RU, SG, TR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: CATALYST COMPRISING A COMPLEX OF A METAL FROM SUBGROUP VIII BASED ON A BIDENTATE PHOSPHONITE LIGAND, AND METHOD FOR PRODUCING NITRILES</p> <p>(54) Bezeichnung: KATALYSATOR, UMFASSEND EINEN KOMPLEX EINES METALLS DER VIII. NEBENGRUPPE AUF BASIS EINES ZWEIZÄHNIGEN PHOSPHONITLIGANDEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NITRILEN</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <p style="margin-top: 10px;">(I)</p> </div>				
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a catalyst comprising at least one complex of a metal from subgroup VIII with at least one bidentate phosphonite ligand of general formula (I) or salts or mixtures thereof, to a method for producing mixtures of monoolefinic C<sub>5</sub>-mononitriles, to a method for the catalysed isomerization of branched aliphatic monoalkene nitriles and to a method for producing adipodinitrile.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem zweizähligen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel (I) oder Salze und Mischungen davon umfasst, ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile, ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile und ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril.</p>				

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe auf Basis eines zweizähligen Phosphonitliganden und Verfahren zur Herstellung von Nitrilen

5

#### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe umfasst, welcher mindestens einen zweizähligen Phosphonitliganden umfasst, ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile und ein Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril durch katalytische Hydrocyanierung in Gegenwart eines solchen Katalysators.

15

Zur großtechnischen Herstellung von Polyamiden besteht weltweit ein großer Bedarf an  $\alpha,\omega$ -Alkylendiaminen, welche dabei als ein wichtiges Ausgangsprodukt dienen.  $\alpha,\omega$ -Alkylendiamine, wie z. B. das Hexamethylendiamin, werden fast ausschließlich durch Hydrierung der entsprechenden Dinitrile gewonnen. Fast alle großtechnischen Wege zur Herstellung von Hexamethylendiamin sind daher im Wesentlichen Varianten der Herstellung des Adipodinitrils, von dem jährlich weltweit etwa 1,0 Mio. Tonnen produziert werden.

25 In K. Weissmehl, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH Weinheim, S. 266 ff. sind vier prinzipiell unterschiedliche Routen zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben, u. a. die direkte Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Cyanwasserstoff. Nach dem letztgenannten Verfahren erhält man in einer ersten Stufe durch Monoaddition ein Gemisch isomerer Pentennitrile, das in einer zweiten Stufe zu vorwiegend 3- und 4-Pentennitril isomerisiert wird. Anschließend wird in einer dritten Stufe durch anti-Markownikow-Cyanwasserstoffaddition an 4-Pentennitril das Adipinsäuredinitril gebildet.

35

In "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 465 ff. wird allgemein die heterogen und homogen katalysierte Addition von Cyanwasserstoff an Olefine beschrieben. Dabei werden vor allem Katalysatoren auf Basis von Phosphin-, Phosphit- und Phosphinit-Komplexen des Nickels und Palladiums verwendet. Zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Hydrocyanierung von Butadien werden vorwiegend Nickel(0)-Phosphitkatalysatoren, ggf. in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor verwendet.

45

In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 1292, werden chirale Aryldiphosphite als Liganden für Hydrocyanierungskatalysatoren beschrieben. Bei diesen Liganden ist die Phosphitgruppe über zwei ihrer Sauerstoffatome an die 3- und 3'-Positionen einer 2,2'-Binaphthyleinheit gebunden, mit der sie so einen 7-gliedrigen Heterocyclus bildet. Zusätzlich können zwei dieser Heterocyclen ebenfalls über eine 2,2'-Binaphthyleinheit zu einem zweizähligen Chelatliganden verknüpft sein. In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, S. 803-f., werden dazu analoge Chelatdiphosphit-Komplexe von Nickel(0) und Platin(0) beschrieben, wobei als verbrückende Gruppe anstelle einer 2,2'-Binaphthyleinheit eine 2,2'-Biphenyleinheit eingesetzt wird.

Die US-A-5,449,807 beschreibt ein Verfahren zur Gasphasenhydrocyanierung von Diolefinen in Gegenwart eines geträgerten Nickelkatalysators auf Basis wenigstens eines zweizähligen Phosphitliganden, wobei die beiden Phosphitgruppen durch eine unsubstituierte oder substituierte 2,2'-Biphenylgruppe verbrückt sind. Die US-A-5,440,067 beschreibt ein Verfahren zur Gasphasenisomerisierung von 2-Alkyl-3-monoalkennitrilen zu linearen 3- und/oder 4-Monoalkennitrilen in Gegenwart der in der US-A-5,449,807 beschriebenen Katalysatoren.

Die WO 95/14659 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Monoolefinen, wobei Katalysatoren auf Basis von nullwertigem Nickel und zweizähligen Phosphitliganden eingesetzt werden. Bei diesen Liganden sind die Phosphitgruppen zusammen mit zwei ihrer Sauerstoffatome Teil eines Aryl-anellierten 7-gliedrigen Heterocyclus. Je zwei dieser Phosphitgruppen sind dann über die Sauerstoffatome, die nicht Teil des Heterocyclus sind, durch Aryl-anellierte Alkylengruppen verbrückt.

Die US-A-5,512,695 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Monoolefinen in Gegenwart eines Nickelkatalysators, der einen zweizähligen Phosphitliganden umfasst.

Die WO 96/11182 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung in Gegenwart eines Nickelkatalysators auf Basis eines zwei- oder mehrzähligen Phosphitliganden, bei dem die Phosphitgruppen nicht Bestandteil eines Heterocyclus sind. Die zur Verbrückung der Phosphitgruppen eingesetzten Gruppen entsprechen den in der WO 95/14659 beschriebenen.

Die US-A-5,523,453 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung in Gegenwart eines Nickelkatalysators auf Basis eines zweizähligen Liganden, der mindestens eine Phosphinitgruppe und eine weitere phosphorhaltige Gruppe, die ausgewählt ist unter Phosphini-

## 3

ten und Phosphiten, umfasst. Die beiden phosphorhaltigen Gruppen dieser zweizähnigen Liganden sind wiederum über Aryl-anellierte Gruppen verbrückt. Die WO 97/23446 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung von Diolefinen sowie zur Isomerisierung von 2-Alkyl-3-monoalkennitrilen in Gegenwart von Katalysatoren, die den in der US-A-5,523,453 beschriebenen entsprechen.

Die WO 96/22968 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zur Hydrocyanierung diolefinischer Verbindungen und zur Isomerisierung der resultierenden, nichtkonjugierten 2-Alkyl-3-monoalkennitrile, wobei ein Nickel(0)-Katalysator auf Basis eines mehrzähnigen Phosphitliganden in Gegenwart einer Lewis-Säure als Promotor eingesetzt wird. Die Phosphitgruppen dieser mehrzähnigen Liganden sind dabei wiederum Bestandteile von Aryl-anellierten Heterocyclen und gegebenenfalls über Aryl-anellierte Gruppen verbrückt.

Keine der zuvor genannten Literaturstellen beschreibt Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden. Insbesondere werden keine Katalysatoren auf Basis von zweizähnigen Chelatphosphoniten beschrieben.

Die US-A 3,766,237 beschreibt ein Verfahren zur Hydrocyanierung ethylenisch ungesättigter Verbindungen, welche weitere funktionelle Gruppen, wie z. B. Nitrile, aufweisen können, in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Diese Nickelkatalysatoren tragen vier Liganden der allgemeinen Formel  $M(X,Y,Z)$ , wobei X, Y und Z unabhängig voneinander für einen Rest R oder OR stehen und R ausgewählt ist unter Alkyl- und Arylgruppen mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen. Dabei werden jedoch nur Phosphine und Phosphite explizit genannt und in den Beispielen für die Hydrocyanierung eingesetzt. Dagegen ist nicht offenbart, daß Phosphonite als Liganden für Nickel(0)-Hydrocyanierungskatalysatoren eingesetzt werden können. Insbesondere werden keine zweizähnigen Chelatphosphonitliganden beschrieben.

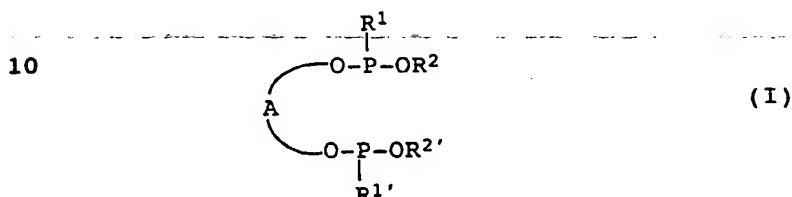
35

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Katalysatoren auf Basis eines Metalls der VIII. Nebengruppe zur Verfügung zu stellen. Diese sollen vorzugsweise bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien und 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eine gute Selektivität und eine gute katalytische Aktivität aufweisen. Bevorzugt sollen sie sich auch zur katalytischen Isomerisierung von Monoalkennitrilen und zur Zweitaddition von Cyanwasserstoff an diese, z. B. zur Herstellung von Adipodinitril, eignen.

45

Überraschenderweise wurden nun Katalysatoren auf Basis eines Metalls der VIII. Nebengruppe gefunden, welche mindestens einen zweizähnigen Phosphonitliganden umfassen.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, mit einem zweizähnigen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



15

worin

20 A für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke steht; die 1, 2 oder 3 Doppelbindungen und/oder 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke durch 1, 2 oder 3 nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und Hetarylgruppen je 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, tragen können, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

35

R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche je 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, tragen können,

40 R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, tragen können, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen können,

45

oder Salze und Mischungen davon.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck 'Alkyl' geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, bevorzugter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppe, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl, auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl. Wenn die Arylgruppe substituiert ist, so weist sie bevorzugt 1, 2, 3, 4 oder 5, besonders bevorzugt 1, 2 oder 3 und speziell 1 oder 2 Substituenten in beliebigen Positionen auf.

Hetaryl steht vorzugsweise für Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

Substituierte Hetarylreste weisen vorzugsweise 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Trifluormethyl auf.

Die obigen Ausführungen zu Alkyl-, Cycloalkyl- und Arylresten gelten entsprechend für Alkoxy-, Cycloalkoxy- und Aryloxyreste.

Die Reste NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup> stehen vorzugsweise für N,N-Dimethyl, N,N-Diethyl, N,N-Dipropyl, N,N-Diisopropyl, N,N-Di-n-butyl, N,N-Di-tert.-butyl, N,N-Dicyclohexyl oder N,N-Diphenyl.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor und Chlor.

Bei den Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I sind die Reste  $R^1$  und  $R^2$  bzw.  $R^{1'}$  und  $R^{2'}$  nicht miteinander verbrückt.

Der Rest A steht vorzugsweise für eine  $C_2$ - bis  $C_7$ -Alkylenbrücke, die 1-, 2- oder 3fach mit Aryl anelliert ist und die zusätzlich einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder die zusätzlich durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen sein kann.

Bei den anellierten Arylen der Reste A handelt es sich bevorzugt um Benzol oder Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl, Alkoxycarbonyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substituenten auf. Anellierte Naphthaline, die im anellierten Ring substituiert sind, weisen vorzugsweise einen Substituenten in ortho-Position zur Phosphonitgruppe auf. Dieser steht dann bevorzugt für Alkyl oder Alkoxycarbonyl. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei vorzugsweise für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht vorzugsweise für  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor und Chlor.

Wenn die  $C_2$ - bis  $C_7$ -Alkylenbrücke des Restes A durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese ausgewählt unter O, S oder  $NR^5$ , wobei  $R^5$  für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die  $C_2$ - bis  $C_7$ -Alkylenbrücke des Restes A durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen.

Wenn die  $C_2$ - bis  $C_7$ -Alkylenbrücke des Restes A substituiert ist, so weist sie 1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent zusätzlich 1, 2 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl und Cyano, tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke A einen Substituenten auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-( $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl)phe-

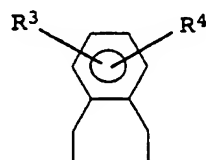


nyl, bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

5 Vorzugsweise steht der Rest A für eine C<sub>4</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest A für eine C<sub>4</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Phenyl und/oder Naphthyl anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3,  
10 insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

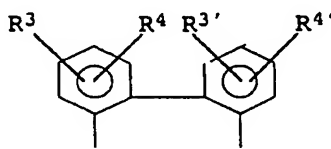
Insbesondere steht A für einen Rest der Formeln II.1 bis II.5

15

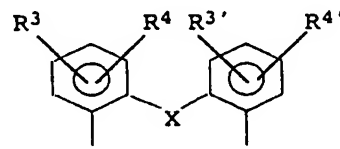


(II.1)

20

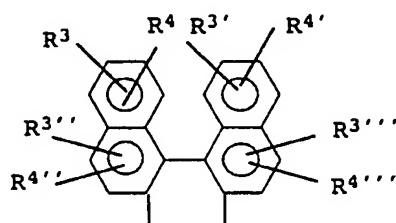


(II.2)



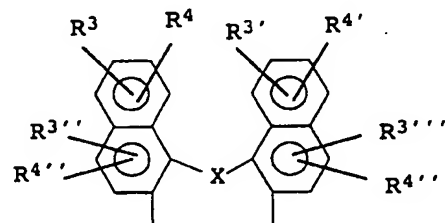
(II.3)

25



(II.4)

30



(II.5)

worin

35 X für O, S, NR<sup>5</sup> steht, wobei  
R<sup>5</sup> für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

oder X für eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent 1, 2  
40 oder 3 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann,

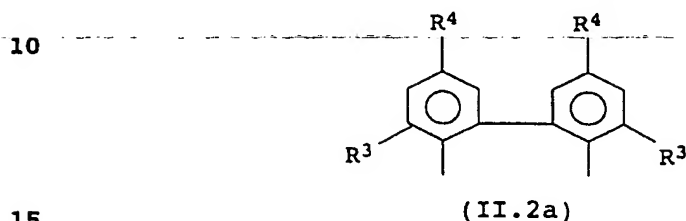
45 oder X für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR<sup>5</sup> unterbrochen ist,

8

$R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{3'''}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{4''}$  und  $R^{4'''}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano stehen.

5 Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.1, worin  $R^3$  und  $R^4$  für Wasserstoff stehen.

Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.2a



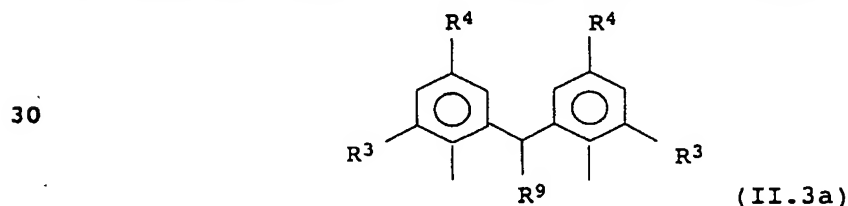
worin

20  $R^3$  für Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

$R^4$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht.

25

Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.3a



35 worin

$R^3$  und  $R^4$  die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,

40  $R^9$  für Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-( $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

45 Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.4, worin  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{3'''}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{4''}$  und  $R^{4'''}$  für Wasserstoff stehen.

Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.4, worin  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{4''}$  und  $R^{4'''}$  für Wasserstoff stehen und die Reste  $R^{3''}$  und  $R^{3'''}$  unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropyloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste  $R^{3''}$  und  $R^{3'''}$  in ortho-Position zur Phosphonitgruppe.

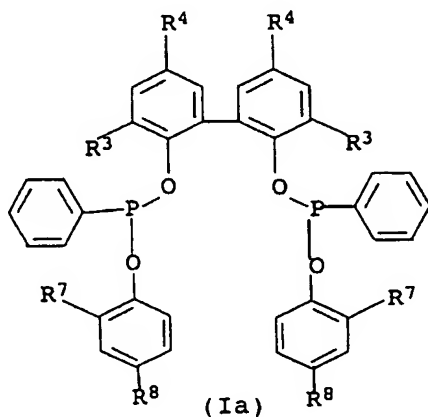
Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.5, worin  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^{3''}$ ,  $R^{3'''}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{4''}$  und  $R^{4'''}$  für Wasserstoff stehen und X für  $CR^9$  steht, wobei  $R^9$  die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt.

Vorzugsweise steht A für einen Rest der Formel II.5, worin  $R^3$ ,  $R^{3'}$ ,  $R^4$ ,  $R^{4'}$ ,  $R^{4''}$  und  $R^{4'''}$  für Wasserstoff stehen, X für  $CR^9$  steht und die Reste  $R^{3''}$  und  $R^{3'''}$  unabhängig voneinander für Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropyloxycarbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste  $R^{3''}$  und  $R^{3'''}$  in ortho-Position zur Phosphonitgruppe.

Vorzugsweise stehen in der Formel I die Reste  $R^1$  und  $R^{1'}$  unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl.

Vorzugsweise stehen  $R^2$  und  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für Phenylsubstituenten, die gegebenenfalls 1 oder 2 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl oder Carboxyl, tragen können.

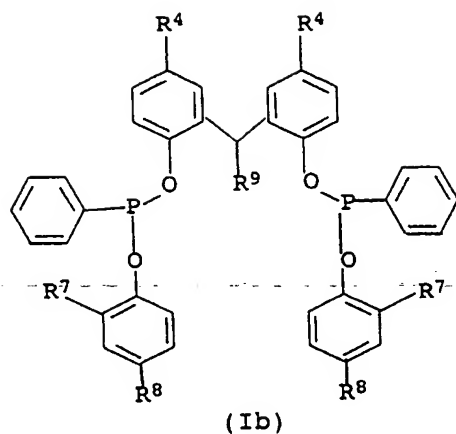
Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der Phosphonitligand der Formel I ausgewählt unter Liganden der Formeln Ia bis Ic



10

5

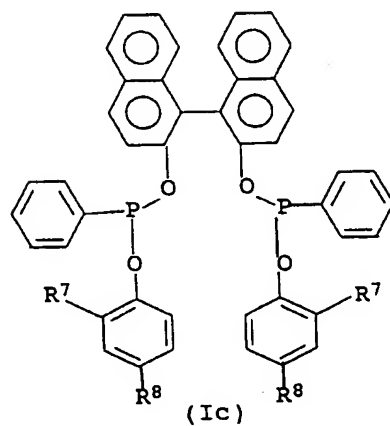
10



15

20

25



wobei in der Formel Ia die Substituenten R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die  
30 folgenden Bedeutungen besitzen:

35

40

R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
H	H	H	H
tert.-Butyl	Methyl	H	H
tert.-Butyl	Methoxy	H	H
H	H	Methyl	H
H	H	Ethyl	H
H	H	Isopropyl	H
H	H	tert.-Butyl	H
H	Cl	H	H
H	CF <sub>3</sub>	H	H
H	H	Methyl	Methoxy

45

11

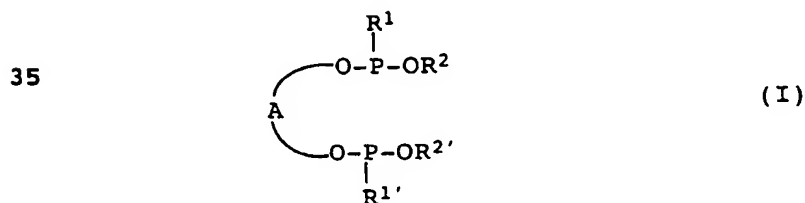
in der Formel Ib die Substituenten R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die folgenden Bedeutungen besitzen:

	R <sup>4</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>
5	H	H	H	H
	Cl	H	H	H
	Methoxy	H	H	H
	H	H	H	Phenyl
10	H	Methyl	H	H
	H	Methyl	Methoxy	H
	H	Methyl	Methoxy	Phenyl

in der Formel Ic die Substituenten R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die folgenden Bedeu-  
15 tungen besitzen:

	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
	H	H
	Methyl	H
20	Ethyl	H
	Isopropyl	H
	tert. Butyl	H
	Methyl	Methoxy
25	i-Propyl	H
	i-Propyl	Methoxy
	H	Cl
	H	CF <sub>3</sub>

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



40

wie zuvor definiert, worin

45  $R^2$  und  $R^2'$  unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder  
Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je 1 oder  
2 Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl,  
Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluor-

## 12

methyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxy-carbonyl oder  $NE^1E^2$ , tragen können, wobei  $E^1$  und  $E^2$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

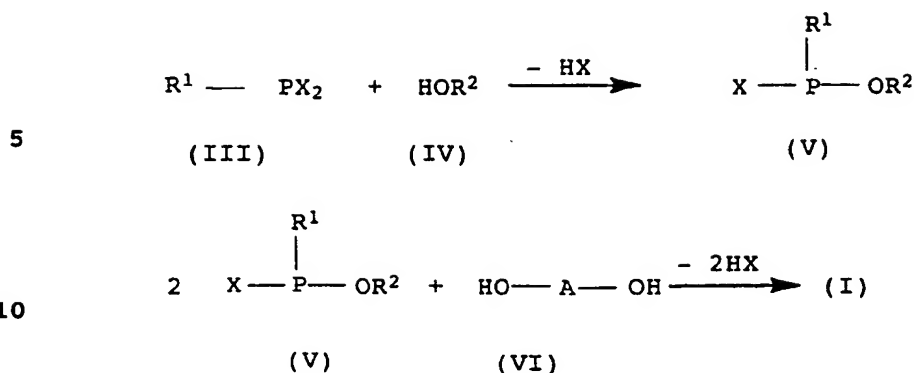
- 5 Bevorzugt stehen  $R^2$  und  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für Phenylgruppen, die 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

- ~~Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere der~~  
10 Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I aufweisen. Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Liganden der allgemeinen Formel I können sie noch wenigstens einen weiteren Liganden, der ausgewählt ist unter Cyanid, Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylaceton, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen,  
15 Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,  $PF_3$  sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit- und Phosphitliganden aufweisen. Diese weiteren Liganden können ebenfalls ein-, zwei- oder mehrzählig sein und an das Metall der VIII. Nebengruppe koordinieren.  
20 Geeignete weitere phosphorhaltige Liganden sind z. B. die zuvor als Stand der Technik beschriebenen Phosphin-, Phosphinit- und Phosphitliganden.

- Bevorzugt handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um  
25 Cobalt, Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel. Werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Hydrocyanierung eingesetzt, so handelt es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe insbesondere um Nickel.

- 30 Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzten Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I kann man gemäß dem folgenden Schema zunächst eine Dihalogenphosphor(III)-verbindung III, worin  $R^1$  (bzw.  $R^{1'}$ ) die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, mit einem Monoalkohol IV, worin  $R^2$  (bzw.  $R^{2'}$ ) die zuvor  
35 angegebenen Bedeutungen besitzt, zu einer Verbindung der Formel V umsetzen. Gewünschtenfalls kann diese Verbindung V vor der weiteren Umsetzung nach bekannten Verfahren isoliert und/oder gereinigt werden, z. B. durch Destillation. Die Verbindung V wird dann mit einem Diol der Formel VI zu den zweizähligen Phosphonitliganden der Formel (I) umgesetzt. Für den Fall, dass in der Formel  
40 (I)  $R^1 = R^{1'}$  und  $R^2 = R^{2'}$  ist, können zwei Äquivalente der Formel V in einer einstufigen Reaktion mit einem Äquivalent der Formel VI umgesetzt werden. Ansonsten wird zunächst ein Äquivalent der Formel V mit einem Äquivalent der Formel VI umgesetzt und nach Bildung des Monokondensationsproduktes wird eine zweite Verbindung  
45 der Formel (V)  $Cl-PR^{1'}-OR^{2'}$  zugegeben und weiter zu dem Phosphonit der Formel (I) umgesetzt.

13



X = Cl, Br

15

Bei der Verbindung der Formel (III) handelt es sich bevorzugt um eine Dichlorphosphor(III)verbindung. Geeignete Verbindungen mit den zuvor genannten Resten R<sup>1</sup> sind bekannt. Wenn z. B. R<sup>1</sup> für Phenyl steht, so handelt es sich um Dichlorphenylphosphin.

20

Geeignete Alkohole der Formel IV, worin R<sup>2</sup> die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, sind ebenfalls bekannt. Geeignete aromatische Alkohole der Formel HOR<sup>2</sup> sind z. B. 2-tert-Butyl-4-methylphenol, 2-Isopropylphenol, 2-tert-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,4-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 2,5-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylphenol, 3,4-Dimethylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2-Ethylphenol, 3-Ethylphenol, 4-Ethylphenol, 5-Isopropyl-2-methylphenol, m-Kresol, o-Kresol, p-Kresol, 1-Naphthol, 2-Naphthol, Phenol, 1-Brom-2-naphthol, 3-Bromphenol, 5-Chlorchinolin-8-ol, 4-Chlor-3,5-dimethylphenol, 2-Chlor-5-methylphenol, 4-Chlor-3-methylphenol, 2-Chlor-6-nitrophenol, 2-Chlorphenol, 3-Chlorphenol, 4-Chlorphenol, 4-Chlorresorcin, 2,3-Dichlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2,5-Dichlorphenol, 2,6-Dichlorphenol, 3,4-Dichlorphenol, 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 3-Methyl-4-nitrophenol, 3-Isopropyl-4-nitrophenol, 3-Isopropyl-4-nitrophenol, 2-Nitroanisol, 4-Nitrobrenzcatechin, 2-Nitrophenol, 3-Nitrophenol, 2-Methoxy-3-methylphenol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2-Methoxyphenol, 3-Methoxyphenol, 4-Methoxyphenol. Bevorzugte Alkohole der Formel HOR<sup>1</sup> sind 2-Isopropylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,4-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butylphenol, Phenol, 2-Fluorphenol, 3-Fluorphenol, 4-Fluorphenol, 4-Nitrobrenzcatechin, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2-Trifluormethylphenol, 3,5-Bis(trifluormethyl)phenol, 4-Cyanophenol, etc.

45

Geeignete Alkohole der Formel HO-A-OH, worin A die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, sind bekannt. Dazu zählen z. B. Biphenyl-2,2'-Diol und Binaphthyl-2,2'-Diol. Weitere geeignete Diole werden in der US-A-5,312,996, Sp. 19 genannt, auf die hier Bezug 5 genommen wird.

Sowohl die Umsetzung der Verbindung (III) mit (IV) zu (V) als auch die weitere Umsetzung zu den zweizähligen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel (I) verläuft im Allgemeinen bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 200 °C. Beide 10 Umsetzungen können in Gegenwart einer Base, z. B. einem aliphatischen Amin, wie Diethylamin, Propylamin, Dibutylamin, Trimethylamin, Tripropylamin und vorzugsweise Triethylamin oder Pyridin erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Halogenwasserstoffabspaltung im 15 ersten Reaktionsschritt rein thermisch.

Vorteilhafterweise gelingt die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Phosphonitliganden der Formel I ohne Verwendung von Magnesium- oder Lithium-organischen Verbindungen. Die einfache 20 Reaktionssequenz erlaubt eine breite Variationsmöglichkeit der Liganden. Die Darstellung gelingt somit effizient und ökonomisch aus leicht zugängigen Edukten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man mindestens einen Phosphonitliganden der Formel I mit einem Metall der VIII. Nebengruppe, z. B. Nickel, oder mit einer Verbindung des Metalls in Gegenwart eines Reduktionsmittels oder einem Komplex des Metalls jeweils in einem inerten Lösungsmittel zur Reaktion bringen. Geeignete Nickelverbindungen sind dabei z. B. Verbindungen, in denen das Übergangsmetall eine Oxidationsstufe höher als 0 einnimmt, und die bei der Umsetzung mit dem Phosphonitliganden der Formel I, gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels, in situ reduziert werden. Dazu zählen 30 z. B. die Halogenide, bevorzugt die Chloride, und die Acetate der zuvor genannten Übergangsmetalle. Dabei wird bevorzugt NiCl<sub>2</sub> eingesetzt. Geeignete Reduktionsmittel sind z. B. Metalle, bevorzugt Alkalimetalle, wie Na und K, Aluminium, Zink sowie Trialkylaluminiumverbindungen. 35

Werden zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe bereits Komplexverbindungen des Übergangsmetalls eingesetzt, so liegt in diesen das Übergangsmetall vorzugsweise bereits nullwertig vor. Bevorzugt werden zur Herstellung Komplexe mit Liganden eingesetzt, die den zuvor genannten, zusätzlichen Liganden der erfindungsgemäßen Komplexe entsprechen. In diesem Falle erfolgt die 45



## 15

Herstellung durch teilweisen oder vollständigen Ligandenaustausch mit den zuvor beschriebenen Phosphonitliganden der Formel I.

Bevorzugt ist der Nickelkomplex Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0).

5

Geeignete inerte Lösungsmittel zur Herstellung der Nickel(0)-Komplexe sind beispielsweise Aromaten, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Chlorbenzol, Ether, vorzugsweise Diethylether und Tetrahydrofuran, oder Halogenalkane, beispielsweise Dichlormethan, Chloroform, Dichlorethan und Trichlorethan. Geeignete Lösungsmittel sind auch die flüssigen Edukte und/oder Produkte der katalysierten Reaktion. Die Temperatur liegt dabei in einem Bereich von -70 °C bis 150 °C, vorzugsweise von 0 °C bis 100 °C, besonders bevorzugt etwa bei Raumtemperatur.

15

Wird zur Herstellung der Phosphonit-Nickel(0)-Komplexe elementares Nickel eingesetzt, so liegt dieses vorzugsweise als Pulver vor. Die Umsetzung von Nickel und Phosphonitligand erfolgt vorzugsweise in einem Produkt der katalysierten Reaktion, wie der Hydrocyanierungsreaktion, als Lösungsmittel, z. B. in einem Gemisch monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile oder bevorzugt in 3-Pentennitril oder 2-Methyl-3-butennitril. Gegebenenfalls kann auch der Ligand als Lösungsmittel eingesetzt werden. Die Temperatur liegt in einem Bereich von etwa 0 bis 150 °C, bevorzugt 60 bis 100 °C.

25

Vorzugsweise liegt das Molmengenverhältnis von Metall der VIII. Nebengruppe zu zweizähnigem Phosphonitliganden in einem Bereich von etwa 1:1 bis 1:5, bevorzugt 1:1 bis 1:3.

30 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nicht-konjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren erfolgt.

40 Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile, die z.B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zu Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

## 16

Wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, so weist dieses einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, auf.

5

1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z.B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C<sub>4</sub>-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefin-  
10 anteil an, wobei etwa 40 % auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im Allgemeinen bis zu 5 % an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

15

Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

20 C<sub>4</sub>-Schnitte werden gegebenenfalls vor der Hydrocyanierung von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im Wesentlichen befreit. Ansonsten werden u. U. Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C≡N-Bindung  
25 steht. Diese können u. U. als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch  
30 misch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben können, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C<sub>4</sub>-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese  
35 Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

Geeignete heterogene Katalysatorsysteme für die selektive Hydrierung  
40 sind bekannt und umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Insbesondere handelt es sich dabei um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weitere geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis  
45 werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

- 5 Geeignete Reaktoren für die Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. und S. 769 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für ein kontinuierliches Verfahren eine Rühr-  
10 kesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

Erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich oder diskontinuierlich, so wird für das erfindungsge-  
15 mäße Verfahren z. B. ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen sein kann.

Ein geeignetes semikontinuierliches Verfahren umfasst:

- 20 a) Befüllen eines Reaktors mit 1,3-Butadien oder dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls  
25 einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.
- 30 b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis  
35 etwa 150 °C. Der Druck liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines  
Verbrauchs eingespeist.
- 40 c) Gegebenenfalls Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung. Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa  
45 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im Wesentlichen konstant auf der zuvor  
eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfasst die Abtrennung

18

- des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch
- 5 aktiven Katalysators.

- Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich.
- 10 Dabei werden im Wesentlichen die bei dem semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird.
- 15 Bevorzugt erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch kontinuierlich. Die Reaktionsführung erfolgt dabei im Allgemeinen so, dass im Wesentlichen keine größeren nicht umgesetzten Cyanwasserstoffmengen im Reaktor vorhanden sind. Geeignete Verfahren
- 20 zur kontinuierlichen Hydrocyanierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählt z. B. ein Zulaufverfahren, bei dem 1,3-Butadien und Blausäure über getrennte Zuläufe nach Maßgabe ihres Verbrauchs einem Reaktor zugeführt werden. Der Katalysator kann dabei gemeinsam mit einem der Edukte oder über einen separaten Zulauf zu-
- 25 geführt werden. Geeignete, vorzugsweise gut durchmischbare Reaktoren sind dem Fachmann ebenfalls bekannt. Dazu zählen z. B. Rührkessel, Kesselkaskaden und Rohrreaktoren, die gegebenenfalls mit einer Innenauskleidung versehen sind. Vorzugsweise erfolgt auch die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach einem üblichen
- 30 kontinuierlichen Verfahren.

- Im Allgemeinen beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch unmittelbar nach Beendigung der Addition (kein nicht
- 35 umgesetzter Cyanwasserstoff mehr vorhanden) erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 0,4:1. Vorteilhafterweise findet bei höheren Reaktionstemperaturen und/oder bei längeren Reaktionszeiten in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren zusätzlich eine Isomerisierung statt,
- 40 wobei das erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril dann im Allgemeinen etwa 2:1, bevorzugt 5:1, insbesondere 8:1, beträgt.

## 19

Allgemein lässt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus Butadien oder einem Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern:

5

1. Herstellung von C<sub>5</sub>-Monoolefingemischen mit Nitrilfunktion.

2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butenitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitrilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysatorgift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butenitril gebildet werden.

10

3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird.

20

Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3.

25

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter aliphatischer Monoalkennitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung zu linearen Monoalkennitrilen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Isomerisierung in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators erfolgt.

30

Geeignete verzweigte aliphatische Monoalkennitrile sind vorzugsweise acyclische, aliphatische, nichtkonjugierte 2-Alkyl-3-Monoalkennitrile und insbesondere 2-Methyl-3-butenitril. Vorzugsweise werden zur Isomerisierung Gemische monoolefinischer C<sub>5</sub>-Monoalkennitrile eingesetzt, wie sie durch das zuvor beschriebene Verfahren zur katalytischen Hydrocyanierung von Butadien oder von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhältlich sind.

40 Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren dabei eine gute Aktivität in Bezug auf die Bildung linearer Monoalkennitrile. Die Isomerisierung kann gewünschtenfalls in Gegenwart eines üblichen Promotors, z. B. einer Lewis-Säure, wie AlCl<sub>3</sub> oder ZnCl<sub>2</sub>, erfolgen. Vorteilhafterweise ermöglichen die erfindungsgemäßen Katalysatoren im Allgemeinen eine Isomerisierung ohne Promotorzusatz. Dabei ist die Selektivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren bei der Isomerisierung ohne Promotorzusatz im Allge-

45

## 20

meinen höher als mit Promotorzusatz. Des Weiteren kann auf eine aufwendige Abtrennung des Promotors nach der Isomerisierung verzichtet werden. Somit ist prinzipiell nur ein Katalysatorkreislauf für Hydrocyanierung, Isomerisierung und gegebenenfalls eine  
5 Zweitaddition von Cyanwasserstoff erforderlich. Die Einsparung des Promotors und die prinzipiell mögliche Vereinfachung der Prozessführung ermöglichen im Allgemeinen eine Senkung der Kosten gegenüber bekannten Verfahren.

- 10 Die Temperatur bei der Isomerisierung liegt in einem Bereich von etwa 50 bis 160 °C, bevorzugt 70 bis 130 °C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch katalytische Hydrocyanie-  
15 rung von linearen monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrilen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysators erfolgt. Vorteilhafterweise setzt man zur Hydrocyanierung ein Gemisch monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile ein, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur kata-  
20 lytischen Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadienhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches erhältlich ist und welches gegebenenfalls zusätzlich einer Aufarbeitung und/oder einer Isomerisierung nach den zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Isomerisierungsverfahren unterzogen wurde. Nach einer geeigneten Ausführ-  
25 rungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Hydrocyanierung der monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitrile in Gegenwart eines Promotors, z. B. einer Lewis-Säure, wie AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> etc.

- 30 Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Adipinsäuredinitril erfolgt die katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadienhaltigen Kohlenwasserstoffgemisches (Schritt 1) und die Isomerisierung (Schritt 2) im Sinne einer Eintopfreaktion ohne Isolierung  
35 rung der Hydrocyanierungsprodukte. Dabei können Hydrocyanierung und Isomerisierung z. B. in einem Reaktor erfolgen, wobei gegebenenfalls nach Beendigung der Cyanwasserstoffzugabe die Reaktionstemperatur erhöht wird. Hydrocyanierung und Isomerisierung können auch in separaten Reaktoren erfolgen, wobei z. B. nach Beendigung  
40 der Monoaddition von Cyanwasserstoff in einem ersten Reaktor das katalysatorhaltige Reaktionsgemisch ohne Isolierung und Aufarbeitung in einen zweiten Reaktor überführt und in diesem isomerisiert wird.

- 45 Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen alle drei Schritte der Adipinsäuredinitrilherstellung, d. h. Herstellung monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononi-

## 21

trile, Isomerisierung und Zweitaddition von Cyanwasserstoff im Sinne einer Eintopfreaktion.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung  
5 von Adipinsäuredinitril, umfassend

- a) Herstellung eines Gemisches monoolefinischer  $C_5$ -Mononitrile mit nichtkonjugierter  $C=C$ - und  $C\equiv N$ -Bindung durch katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines 1,3-Butadien-  
10 haltigen Kohlenwasserstoffgemisches,
- b) katalytische Isomerisierung des Gemisches aus a),
- c) katalytische Hydrocyanierung des isomerisierten Gemisches aus  
15 b),

das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Schritte a), b) und c) in Gegenwart wenigstens eines erfindungsgemäßen Katalysators und ohne Isolierung des/der Produkte(s) aus Schritt a) und/oder b)  
20 erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren lassen sich aus leicht zugänglichen und zum Teil im Handel erhältlichen Vorstufen einfach und somit kostengünstig herstellen. Vorteilhafterweise zeigen sie  
25 eine hohe Aktivität und eine gute Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte bzw. Isomerisierungsprodukte. Im Allgemeinen weisen sie eine höhere Stabilität gegenüber Cyanwasserstoff als übliche Hydrocyanierungskatalysato-  
30 ren auf und können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und  
35 Phosphitliganden eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im Allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im  
40 Allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im Allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsraten und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren  
45 Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbei-

tet oder entsorgt werden muss. Zudem ist bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Allgemeinen kein oder ein geringerer Überschuss von Ligand gegenüber Metall der VIII. Nebengruppe erforderlich als bei herkömmlichen Katalysatoren.

5

Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die Katalysatoren der Formel I im Allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

10

Die zuvor beschriebenen Katalysatoren, die chirale Phosphonitliganden der Formel I umfassen, eignen sich zur enantioselektiven Hydrocyanierung.

15

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

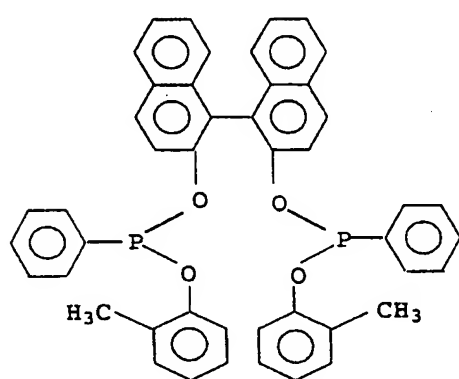
#### Beispiele

20

In den Beispielen 1 und 3 wurde der folgende Ligand I, in den Beispielen 2 und 4 der Ligand II eingesetzt:

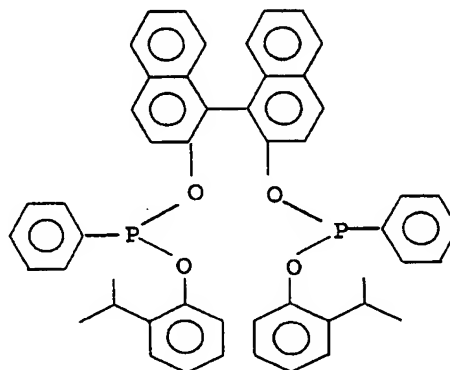
25

30



35

(Ligand I)



(Ligand II)

#### Beispiel 1 (erfindungsgemäß):

Semikontinuierliche Hydrocyanierung von 1,3-Butadien

40

In einem Glasautoklaven werden unter Argon bei Raumtemperatur 0,41 g (1,5 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 2,14 g Ligand I und 10 ml Toluol vorgelegt und 10 Minuten gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz rot-braun färbt. Danach wird eine Mischung aus 7,9 g (146 mmol) 1,3-Butadien und 40 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklav wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 70 °C erhitzt, wobei sich ein Anfangsdruck von 1,2 bar

45



## 23

einstellt. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wird eine Mischung aus 3,2 g (118 mmol) frisch destillierter Blausäure in 40 g Toluol kontinuierlich zudosiert. Danach ist der Druck auf 0,5 bar gefallen. Anschließend lässt man zum Vervollständigen der Reaktion noch 120 Minuten bei etwa 70 °C nachreagieren. Zum Nachspülen des Reaktionsaustrages wird Toluol verwendet. Der Verlauf der Reaktion wird über Druck- und Temperaturmessung verfolgt.

Bei einer anschließenden Cyanid-Bestimmung nach Volhard wird ein 10 Cyanwasserstoffumsatz von mehr als 99 % ermittelt.

GC-Analytik (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50 °C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5 °C/min auf 240 °C, Gaschromatograph: Hewlett Packard HP 15 5890) mit internem Standard (Benzonitril): 99,4 % 3-Pentennitril, 4-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril, bezogen auf eingesetzten Cyanwasserstoff.

Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 0,41:1

20

Wie das folgende Beispiel 2 belegt, wird das Verhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril durch eine Verlängerung der Reaktionszeit über das Ende der Cyanwasserstoffzugabe hinaus zugunsten von 3-Pentennitril verschoben. Der Zusatz eines Promo- 25 tors ist nicht erforderlich.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

Semikontinuierliche Hydrocyanierung von 1,3-Butadien mit Isomerisierung

30

In einem Glasautoklaven werden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur 0,41 g (1,5 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0), 2,9 g Ligand II und 10 g Toluol vorgelegt und 10 Minuten gerührt, wobei sich der Reaktionsansatz rot-braun färbt. Danach wird eine Mischung aus 8,1 g (150 mmol) 1,3-Butadien und 40 g Toluol zugegeben. Der Glasautoklav wird fest verschlossen und die Reaktionsmischung auf 90 °C temperiert. Über einen Zeitraum von 90 Minuten wird eine Mischung aus 4,0 g frisch destillierter Blausäure in 40 g Toluol kontinuierlich zudosiert. Nach Zulaufende wird die 40 Temperatur auf 110 °C erhöht. Der Verlauf der Isomerisierung (Verhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril) wird in regelmäßigen Abständen (0, 3, 6, 22 h) mittels GC-Analytik, wie in Beispiel 1 beschrieben, untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

45

Tabelle 1:

5	Zeit nach Zulaufende	Verhältnis
	[h]	3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril
	0	0,27:1
	3	1,94:1
	6	4,75:1
	22	8,25:1

10 Da aufgrund der Entnahme der Proben für die Gaschromatographie eine exakte Ausbeutebestimmung nicht möglich war, wurde der gleiche Ansatz ohne Probenentnahme erneut durchgeführt. Eine Nachreaktionszeit erfolgte nicht.

15 Ausbeute: 99,6 %  
 Verhältnis 3-Pentennitril : 2-Methyl-3-butennitril = 0,22:1  
 (Ausbeutebestimmung: siehe Beispiel 1)

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

20 Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

Unter Argonatmosphäre werden 0,72 g Ligand I, 15 ml Toluol und 0,14 g (0,5 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) vorgelegt und bei Raumtemperatur 45 Minuten gerührt. Dabei fällt aus der zu-

25 nächst homogenen Lösung der sich bildende Katalysatorkomplex aus. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit 40,5 g (500 mmol) 2-Methyl-3-butennitril versetzt. Die Lösung wird auf 110 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird in regelmäßigen Abständen mittels eines Gas-

30 chromatographen untersucht. Das Produktverhältnis nach 300 Minuten Reaktionszeit ist in Tabelle 2 angegeben. Alle dort verzeichneten Produkte und Nebenprodukte wurden zuvor mittels Gaschromatographie, GC-MS, GC-MS-IR sowie mittels NMR zugeordnet. Alle Werte sind in GC-Flächenprozent angegeben.

35

Einwaage Probe: 1,0160 g  
 Einwaage Standard: 1,4416 g

40

45

Tabelle 2: Produktverhältnis nach 300 Minuten Reaktionsdauer

	Verbindung	Anteil [GC-Flächen-%]
5	trans-2-Methyl-2-butennitril	0,98
	2-Methyl-3-butennitril	7,41
	trans-2-Pentennitril	0
	cis-2-Methyl-2-butennitril	0,21
	4-Pentennitril	0,33
10	trans-3-Pentennitril	43,10
	cis-3-Pentennitril	1,32
	Methylglutarnitril	0,14
	Benzonitril (Standard)	45,55

Umsatz: 71,65 %

- 15 Selektivität: > 99 % (Anmerkung: Bereits das Einsatzmaterial enthält ca. 1 % cis- und trans-2-Methyl-2-butennitril)

Wie Beispiel 3 belegt, ist mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eine Isomerisierung auch ohne Promotorzusatz möglich.

20

Beispiel 4 (erfindungsgemäß):

Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

25

Unter Argonatmosphäre werden 0,39 g Ligand II, 8 ml Toluol und 0,07 g (0,25 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) vorgelegt und bei Raumtemperatur 30 Minuten gerührt. Dabei fällt aus der zunächst roten homogenen Lösung ein Teil des sich bildenden Katalysatorkomplexes aus. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum entfernt. Der verbleibende Feststoff wird mit 20,2 g

30

(250 mmol) 2-Methyl-3-butennitril versetzt. Die Lösung wird auf 125 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wird in regelmäßigen Abständen mittels eines Gaschromatographen untersucht. Das Produktverhältnis nach 300 Minuten Reaktionszeit ist in Tabelle 3 angegeben. Alle dort verzeichneten Produkte und Nebenprodukte wurden

35

zuvor mittels Gaschromatographie, GC-MS, GC-MS-IR sowie mittels NMR zugeordnet. Alle Werte sind in GC-Flächenprozent angegeben.

Einwaage Probe: 1,2109 g

Einwaage Standard: 1,00262 g

40

45

Tabelle 3: Produktverhältnis nach 300 Minuten Reaktionsdauer

	Verbindung	Anteil [GC-Flächen-%]
5	trans-2-Methyl-2-butennitril	3,87
	2-Methyl-3-butennitril	2,16
	trans-2-Pentennitril	0,36
	cis-2-Methyl-2-butennitril	1,43
	4-Pentennitril	1,31
10	trans-3-Pentennitril	38,20
	cis-3-Pentennitril	3,60
	Methylglutarnitril	0
	Benzonitril (Standard)	47,95

Umsatz 95,74 %

15

20

25

30

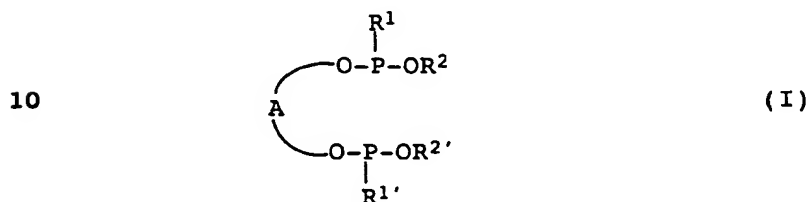
35

40

45

## Patentansprüche

1. Katalysator, umfassend einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, mit einem zweizähnigen Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



15

worin

- A für eine C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke steht, die eine, zwei oder drei Doppelbindungen und/oder einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent zusätzlich einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann, und/oder die C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke durch ein, zwei oder drei nicht benachbarte, gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann, und/oder die C<sub>2</sub>- bis C<sub>7</sub>-Alkylenbrücke ein-, zwei- oder dreifach mit Aryl und/oder Hetaryl anelliert sein kann, wobei die anellierten Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, tragen können, wobei E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen,

- R<sup>1</sup> und R<sup>1'</sup> unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, welche je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl und Aryl, tragen können,

- R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano,

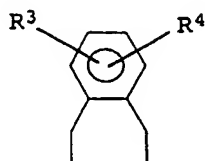
28

Carboxyl, Alkoxycarbonyl oder  $\text{NE}^1\text{E}^2$ , tragen können, wobei  $\text{E}^1$  und  $\text{E}^2$  die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen können,

5 oder Salze und Mischungen davon.

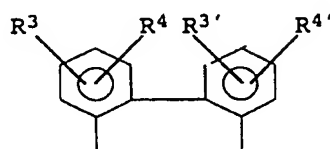
2. Katalysator nach Anspruch 1, wobei A für einen Rest der Formeln II.1 bis II.5

10

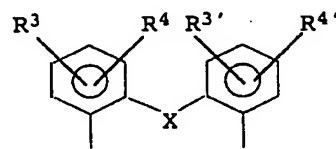


(II.1)

15

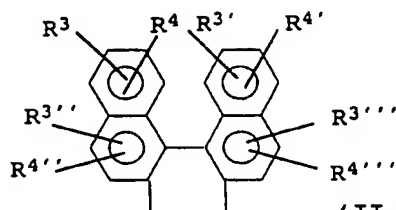


(II.2)

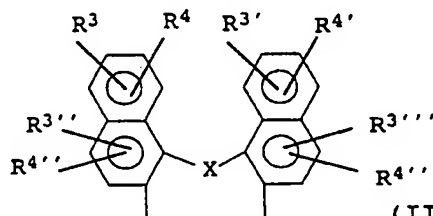


(II.3)

20



(II.4)



(II.5)

25

steht, worin

X für O, S,  $\text{NR}^5$  steht, wobei  
 $\text{R}^5$  für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

30

oder X für eine  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweisen kann, wobei der Arylsubstituent einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano, tragen kann,

35

oder X für eine  $\text{C}_2$ - bis  $\text{C}_3$ -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder  $\text{NR}^5$  unterbrochen ist,

40

$\text{R}^3$ ,  $\text{R}^{3'}$ ,  $\text{R}^{3''}$ ,  $\text{R}^{3'''}$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^{4'}$ ,  $\text{R}^{4''}$  und  $\text{R}^{4'''}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl oder Cyano stehen.

45

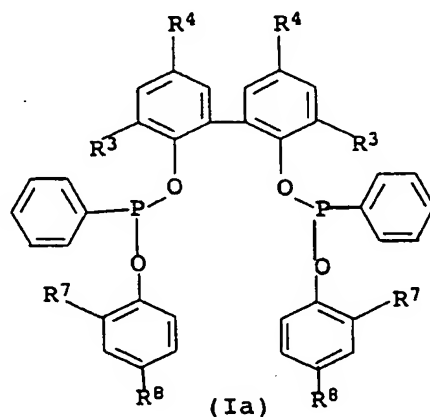
## 29

3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei  $R^1$  und  $R^{1'}$  unabhängig voneinander für Alkyl oder Aryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl oder 2-Naphthyl, stehen.
- 5 4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $R^2$  und  $R^{2'}$  unabhängig voneinander für Phenylsubstituenten stehen, die gegebenenfalls einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Alkoxycarbonyl oder Carboxyl, tragen können.
- 10 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Phosphonitligand der Formel I ausgewählt ist unter Liganden der Formeln Ia bis Ic

15

20

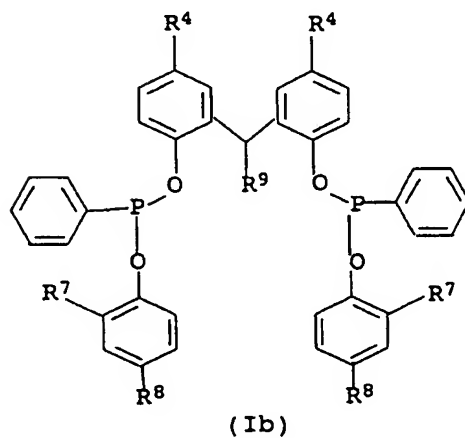
25



30

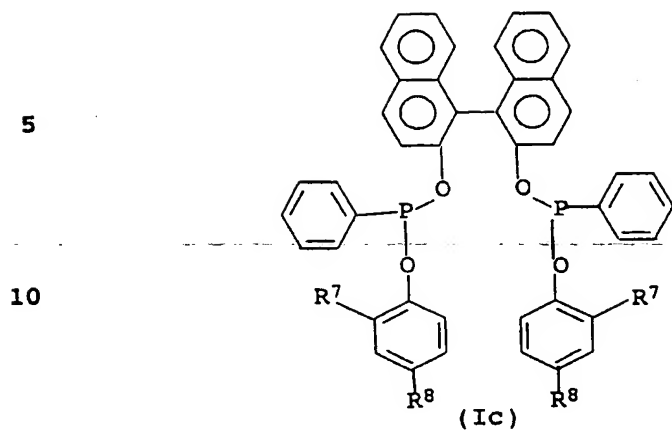
35

40



45

30



15 wobei in der Formel Ia die Substituenten  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die folgenden Bedeutungen besitzen:

20

$R^3$	$R^4$	$R^7$	$R^8$
H	H	H	H
tert.-Butyl	Methyl	H	H
tert.-Butyl	Methoxy	H	H
H	H	Methyl	H
H	H	Ethyl	H
25 H	H	Isopropyl	H
H	H	tert.-Butyl	H
H	Cl	H	H
H	CF <sub>3</sub>	H	H
30 H	H	Methyl	Methoxy

in der Formel Ib die Substituenten  $R^4$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  die folgenden Bedeutungen besitzen:

35

$R^4$	$R^7$	$R^8$	$R^9$
H	H	H	H
Cl	H	H	H
Methoxy	H	H	H
40 H	H	H	Phenyl
H	Methyl	H	H
H	Methyl	Methoxy	H
H	Methyl	Methoxy	Phenyl

45

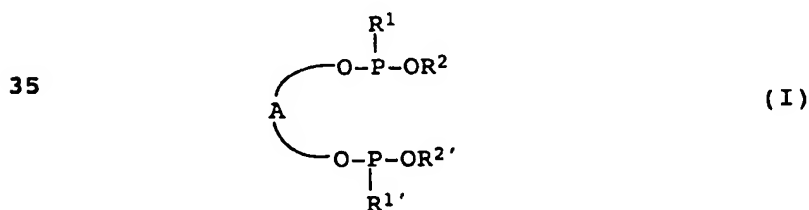


## 31

in der Formel Ic die Substituenten R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> die folgenden Bedeutungen besitzen:

	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>
5	H	H
	Methyl	H
	Ethyl	H
	Isopropyl	H
	tert.-Butyl	H
10	Methyl	Methoxy
	i-Propyl	H
	i-Propyl	Methoxy
	H	Cl
15	H	CF <sub>3</sub>

6. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der zusätzlich wenigstens einen weiteren Liganden, ausgewählt unter Cyanid, Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylaceton, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,  $\text{PF}_3$  sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit- und Phosphitliganden aufweist.
7. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem Metall der VIII. Nebengruppe um Kobalt, Rhodium, Ruthenium, Palladium oder Nickel handelt.
8. Phosphonitliganden der allgemeinen Formel I



wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, worin

45 R<sup>2</sup> und R<sup>2'</sup> unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Aryl- und Hetarylgruppen je einen oder zwei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Aryloxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Carbo-

xy1, Alkoxy-carbonyl oder  $NE^1E^2$ , tragen können, wobei  $E^1$  und  $E^2$  gleich oder verschieden sein können und für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

- 5 9. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer  
C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung  
durch katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines  
1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches, dadurch ge-  
kennzeichnet, dass die Hydrocyanierung in Gegenwart eines Ka-  
10 talysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.
10. Verfahren zur katalytischen Isomerisierung verzweigter ali-  
phatischer Monoalkennitrile mit nichtkonjugierter C=C- und  
C≡N-Bindung zu linearen Monoalkennitrilen, dadurch gekenn-  
15 zeichnet, dass die Isomerisierung in Gegenwart eines Kataly-  
sators nach einem der Ansprüche 1 bis 7 erfolgt.
11. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril durch kata-  
lytische Hydrocyanierung von linearen monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mo-  
20 nonitrilen, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrocyanierung  
in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1  
bis 7 erfolgt.
12. Verfahren zur Herstellung von Adipinsäuredinitril, umfassend  
25 a) Herstellung eines Gemisches monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononi-  
trile mit nichtkonjugierter C=C- und C≡N-Bindung durch  
katalytische Hydrocyanierung von Butadien oder eines  
1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches,  
30 b) katalytische Isomerisierung des Gemisches aus a),  
c) katalytische Hydrocyanierung des isomerisierten Gemisches  
aus b),  
35 dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte a), b) und c) in  
Gegenwart wenigstens eines Katalysators nach einem der An-  
sprüche 1 bis 7 und ohne Isolierung des/der Produkte(s) aus  
Schritt a) und/oder b) erfolgen.
- 40 13. Verwendung von Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7  
zur Hydrocyanierung und/oder Stellungs- und Doppelbindungs-  
isomerisierung von Olefinen.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03888

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J31/18 C07C253/10 C07F9/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 98 43935 A (URATA HISAO ; WADA YASUHIRO (JP); MITSUBISHI CHEM CORP (JP)) 8 October 1998 (1998-10-08) page 33 -page 43 abstract ----	1-5, 8
P, X	DE 197 40 180 A (BASF AG) 18 March 1999 (1999-03-18) claims 1,6 ----	1-9, 13
Y		10-12
A	DE 195 23 335 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 4 January 1996 (1996-01-04) claims 1,6 page 16, line 1 -page 18, line 45 ----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 1999

Date of mailing of the international search report

29/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03888

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 33969 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31 October 1996 (1996-10-31) claims 1,4,15 ---	11,12
Y	WO 97 36856 A (DU PONT ;HERRON NORMAN (US); DRULINER JOE DOUGLAS (US)) 9 October 1997 (1997-10-09) claim 1 ---	10
A	WO 96 22968 A (DU PONT) 1 August 1996 (1996-08-01) claims 1,2 ---	
A	EP 0 312 659 A (SUN REFINING & MARKETING) 26 April 1989 (1989-04-26) -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9843935 A	08-10-1998	AU 6518398 A	22-10-1998
DE 19740180 A	18-03-1999	AU 9538598 A WO 9913983 A	05-04-1999 25-03-1999
DE 19523335 A	04-01-1996	JP 8073389 A SG 32381 A US 5600032 A US 5712403 A	19-03-1996 13-08-1996 04-02-1997 27-01-1998
WO 9633969 A	31-10-1996	BR 9508117 A	12-08-1997
WO 9736856 A	09-10-1997	EP 0891324 A	20-01-1999
WO 9622968 A	01-08-1996	US 5821378 A BR 9606718 A CA 2208040 A CN 1169143 A EP 0804412 A EP 0911339 A JP 10512879 T US 5696280 A	13-10-1998 13-01-1998 01-08-1996 31-12-1997 05-11-1997 28-04-1999 08-12-1998 09-12-1997
EP 0312659 A	26-04-1989	JP 1102039 A	19-04-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03888

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 B01J31/18 C07C253/10 C07F9/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 98 43935 A (URATA HISAO ;WADA YASUHIRO (JP); MITSUBISHI CHEM CORP (JP)) 8. Oktober 1998 (1998-10-08) Seite 33 -Seite 43 Zusammenfassung	1-5,8
P,X	DE 197 40 180 A (BASF AG) 18. März 1999 (1999-03-18) Ansprüche 1,6	1-9,13
Y		10-12
A	DE 195 23 335 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 4. Januar 1996 (1996-01-04) Ansprüche 1,6 Seite 16, Zeile 1 -Seite 18, Zeile 45	
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Thion, M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03888

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 33969 A (RHONE POULENC CHIMIE) 31. Oktober 1996 (1996-10-31) Ansprüche 1,4,15 ---	11,12
Y	WO 97 36856 A (DU PONT ;HERRON NORMAN (US); DRULINER JOE DOUGLAS (US)) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Anspruch 1 ---	10
A	WO 96 22968 A (DU PONT) 1. August 1996 (1996-08-01) Ansprüche 1,2 ---	
A	EP 0 312 659 A (SUN REFINING & MARKETING) 26. April 1989 (1989-04-26) -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlich. en. die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03888

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9843935	A	08-10-1998	AU	6518398 A	22-10-1998
DE 19740180	A	18-03-1999	AU	9538598 A	05-04-1999
			WO	9913983 A	25-03-1999
DE 19523335	A	04-01-1996	JP	8073389 A	19-03-1996
			SG	32381 A	13-08-1996
			US	5600032 A	04-02-1997
			US	5712403 A	27-01-1998
WO 9633969	A	31-10-1996	BR	9508117 A	12-08-1997
WO 9736856	A	09-10-1997	EP	0891324 A	20-01-1999
WO 9622968	A	01-08-1996	US	5821378 A	13-10-1998
			BR	9606718 A	13-01-1998
			CA	2208040 A	01-08-1996
			CN	1169143 A	31-12-1997
			EP	0804412 A	05-11-1997
			EP	0911339 A	28-04-1999
			JP	10512879 T	08-12-1998
			US	5696280 A	09-12-1997
EP 0312659	A	26-04-1989	JP	1102039 A	19-04-1989